

WATER REPELLENT THIN FILM AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP8127865**Publication date:** 1996-05-21**Inventor:** KOBAYASHI HIDEKI; SAIKAI KO**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE**Classification:**

- International: C08G77/06; C08G85/00; C09D4/00; C23C14/20;
C08G77/00; C08G85/00; C09D4/00; C23C14/20; (IPC1-
7); C23C14/20; C08G77/06

- European: C09D4/00

Application number: JP19940290586 19941031**Priority number(s):** JP19940290586 19941031**Also published as:**

EP0711817 (A2)



EP0711817 (A3)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP8127865**

PURPOSE: To form a water repellent thin film high in hardness and excellent in water repellency by subjecting an organocyclicsiloxane, etc., expressed by a specified formula to a plasma polymerization on the surface of a substrate. **CONSTITUTION:** The organocyclicsiloxane expressed by formula, $(R_2 SiO)_n (RHSiO)_m$ (R is 1-18C univalent hydrocarbon group, (n) is a integer of ≥ 0 , (m) is the integer of 3-20), a linear organosiloxane expressed by formula, $R_2 R' SiO(R_2 SiO)_n (RHSiO)_p SiR_2 R'$ (R is 1-18C univalent hydrocarbon group, R' is 1-18C univalent hydrocarbon group or hydrogen atom binding to silicon atom, (n) is the integer of ≥ 0 , (p) is the integer of 1-20, the atom numbers of the hydrogen atom binding to the silicon atom incorporated in the organosiloxane is ≥ 3) and an organosiloxane containing the hydrogen atom binding to the silicon atom selected from the organosiloxane expressed by formula, $R_{4-x} Si(OSiR_2 H)_x$ (R is 1-18C univalent hydrocarbon group and (x) is 3 or 4) are subjected to the plasma polymerization on the surface of the substrate (glass, etc).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-127865

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 C 14/20
C 08 G 77/06

識別記号
C 2 3 C 14/20
N V B

序内整理番号
8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-290586

(22)出願日 平成6年(1994)10月31日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72)発明者 小林 秀樹

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

(72)発明者 西海 航

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコーン株式会社研究開発
本部内

(54)【発明の名称】 撥水性薄膜およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 膜の硬度が高く、水に対する接触角が大きく
撥水性に優れた撥水性薄膜およびその製造方法を提供す
る。

【構成】 基材表面に、一般式(A)：(R : S 1 O)
・(RHS 1 O)・, (B) : R' S 1 O (R : S 1 O)・
(RHS 1 O)・S 1 R : R' 、(C) : R · S 1 (OS 1
R : H)、で表されるオルガノシロキサンよりなる群から
選択されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシロキ
サンをブリズマ重合させてなる撥水性薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、一般式(A)：(R₁S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、Rは炭素数1～18の一価炭化水素基であり、nは0以上の整数であり、mは3～20の整数である。)で表されるオルガノ環状シリコサン、一般式(B)：R₂R'₁S₁O(R₃S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、R₂は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、R'は炭素数1～18の一価炭化水素基もしくはケイ素原子結合水素原子であり、nは0以上の整数であり、pは1～20の整数である。但し、該オルガノシリコサン中に含まれるケイ素原子結合水素原子の数は3以上である。)で表される線状オルガノシリコサンおよび一般式(C)：R₄-xS₁(OS₁R₂H)_m。(式中、R₄は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、xは3または4である。)で表されるオルガノシリコサンよりなる群から選択されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンをプラズマ重合させてなる撥水性薄膜。

【請求項2】 鉛筆硬度がHB以上であり、水の接触角が90度以上であることを特徴とする、請求項1記載の撥水性薄膜。

【請求項3】 一般式(A)：(R₁S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、Rは炭素数1～18の一価炭化水素基であり、nは0以上の整数であり、mは3～20の整数である。)で表されるオルガノ環状シリコサン、一般式(B)：R₂R'₁S₁O(R₃S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、R₂は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、R'は炭素数1～18の一価炭化水素基もしくはケイ素原子結合水素原子であり、nは0以上の整数であり、pは1～20の整数である。但し、該オルガノシリコサン中のケイ素原子結合水素原子の数は3以上である。)で表される線状オルガノシリコサンおよび一般式(C)：R₄-xS₁(OS₁R₂H)_m。(式中、R₄は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、xは3または4である。)で表されるオルガノシリコサンよりなる群から選択されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンをプラズマ重合装置内に導入し、該ケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンを水、空気、炭素数1～10のアルコールよりなる群から選択されるケイ素原子含有化合物の存在下にプラズマ重合せしめ無機質もしくは有機質基材表面に堆積させることを特徴とする撥水性薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は撥水性薄膜およびその製造方法に関する、詳しくは、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンをプラズマ重合させてなる撥水性薄膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジメチルポリシリコサンは、表面張力が

20～22mN/mと小さく、各種基材に撥水性を付与するための処理剤として利用されている。しかし、一般に、ジメチルポリシリコサンから得られた撥水性皮膜は柔らかく、そのため用途によっては使用できないという欠点があった。また、ケイ素原子結合水素原子含有メチルハイドロジエンポリシリコサンを有機溶媒に溶解し、これを各種基材に塗布して加熱乾燥させれば撥水性に優れた基材が得られるることは知られている。しかし、この方法では均一な皮膜を形成することが難しいという問題点があった。また、メチルハイドロジエンポリシリコサンとシリカゲル球状粉末の混合物にプラズマを照射してガスクロトグラフィー用充填剤として好適とされるポリシリコサン被覆シリカゲル球状粉末を得る方法が提案されているが(特開昭63-67566号公報参照)、この方法によっても均一かつ均質な撥水性薄膜を形成することは困難であった。

【0003】 本発明者は、上記問題点を解消するため観察検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、膜の硬度が高く、水に対する接触角が大きく撥水性に優れた撥水性薄膜およびその製造方法を提供することにある。

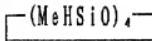
【0004】

【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、基材表面に、一般式(A)：(R₁S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、Rは炭素数1～18の一価炭化水素基であり、nは0以上の整数であり、mは3～20の整数である。)で表されるオルガノ環状シリコサン、一般式(B)：R₂R'₁S₁O(R₃S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、R₂は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、R'は炭素数1～18の一価炭化水素基もしくはケイ素原子結合水素原子であり、nは0以上の整数であり、pは1～20の整数である。但し、該オルガノシリコサン中に含まれるケイ素原子結合水素原子の数は3以上である。)で表される線状オルガノシリコサンおよび一般式(C)：R₄-xS₁(OS₁R₂H)_m。(式中、R₄は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、xは3または4である。)で表されるオルガノシリコサンよりなる群から選択されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンをプラズマ重合させてなる撥水性薄膜に関するものである。また、一般式(A)：(R₁S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、Rは炭素数1～18の一価炭化水素基であり、nは0以上の整数であり、mは3～20の整数である。)で表されるオルガノ環状シリコサン、一般式(B)：R₂R'₁S₁O(R₃S₁O)_n(RHS₁O)_m。(式中、R₂は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、R'は炭素数1～18の一価炭化水素基もしくはケイ素原子結合水素原子であり、nは0以上の整数であり、pは1～20の整数である。但し、該オルガノシリコサン中のケイ素原子結合水素原子の数は3以上である)で表される線状オルガノシリコサンおよび

般式(C) : $R_{1-x} Si(O SiR:H)_x$ (式中、Rは炭素数1~18の一価炭化水素基であり、xは3または4である。)で表されるオルガノシロキサンよりなる群から選択されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシロキサンをプラズマ重合装置内に導入し、該ケイ素原子結合水素原子含有オルガノボリシリコキサンを水、空気、炭素数1~10のアルコールよりなる群から選択される酸素原子含有化合物の存在下にプラズマ重合せしめ無機質もしくは有機質基材表面に堆積させることを特徴とする撥水性薄膜の製造方法に関する。

[0005] まず、本発明に使用されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシロキサンは撥水性薄膜を形成するための成分であり、このものは1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合水素原子を含有していることが必要である。このものは上記3種類のオルガノボリシリコキサンから選択され、その一つは、一般式(A) : $(R:SiO)_{n-p}$ 。 $(RH:SiO)_p$ で表されるオルガノ環状シリコキサンであり、式中、Rは炭素数1~18の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニチル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基が例示され、好ましくはメチル基およびフェニル基である。nは0以上の整数であり、mは3~20の整数である。mが20を越えると、蒸気圧が低くなりすぎて、プラズマ重合器への導入が困難になる。このようなオルガノ環状シリコキサンとしては、下式で表されるオルガノ環状シリコキサンが例示される。なお、下式中、Meはメチル基を表す。

[化1]



[化2]



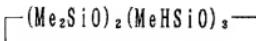
[化3]



[化4]



[化5]



[化6]

4
 $\boxed{-(Me_2H_7SiO)_2(MeHSiO)_3}$

[0006] 本発明に使用される2番目のオルガノシリコキサンは、一般式(B) : $R:R'SiO$ 。 $(R:SiO)$ 。 $(RHSiO)$, $SiR:R'$ で表される線状オルガノシリコキサンであり、式中、Rは炭素数1~18の一価炭化水素基であり、R'は炭素数1~18の一価炭化水素基もしくはケイ素原子結合水素原子であり、RおよびR'としては前記したものと同様なものが例示される。nは0以上の整数であり、pは1~20の整数であり、pが20を越えると蒸気圧が低くなりすぎて、プラズマ重合装置内の導入が困難になる。このような線状オルガノシリコキサンとしては、下式で表される線状オルガノシリコキサンが例示される。なお、下式中、Meはメチル基を表す。

$Me:SiO(MeHSiO), SiMe:H$

$Me:SiO(MeHSiO), SiMe:H$

$Me:SiOMeHSiOSiMe:H$

[化7] $Me:SiO(MeHSiO), SiMe:H$

$Me:SiO(MeHSiO), SiMe:H$

$Me:SiO(C_2H_5SiHO), SiMe:H$

[0007] 本発明に使用される3番目のオルガノシリコキサンは、一般式(C) : $R_{1-x} Si(O SiR:H)_x$ で表されるオルガノシリコキサンであり、式中、Rは炭素数1~18の一価炭化水素基であり、Rとしては上記したものと同様なものが例示される。xは3または4である。このような本発明のオルガノシリコキサンとしては、下式で表されるオルガノシリコキサンが例示される。なお、下式中、Meはメチル基を表す。

$MeSi(OSiMe:H)$

$Si(OSiMe:H)$

$C_2H_5Si(OSiMe:H)$

このような本発明に使用されるオルガノシリコキサンは、室温で液状であり、揮発性が高く、蒸気としてプラズマ重合装置内への導入等の取扱いが容易である。

[0008] 本発明の撥水性薄膜を堆積させる基材は上記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノボリシリコサンのプラズマ重合膜が堆積されるものであればよくその材料等については特に限定されない。このような基材としては、具体的には、ガラス、シリカガラス、石英、シリコンウェハー、セラミックス、各種金属類等の無機質基材、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート等の有機質基材が例示される。これらの基材の形状は平板状、曲面状、ブロック状等種々あり、粉末状でなければ特に限定されない。

[0009] 本発明の撥水性薄膜は上記のようなケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコキサンをプラズマ重合させてなる撥水性薄膜であるが、このものは硬度が高く、その硬度は一般に船筆硬度でHB以上である。また

その撥水性は水に対して接触角が90度以上である。

【0010】上記のような本発明の撥水性薄膜は次のような方法によって製造される。一般式(A)：(R₁S₁O)_n(RH₁S₁O)_m(式中、R₁は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、nは0以上の整数であり、mは3～20の整数である。)で表されるオルガノ環状シリコン、一般式(B)：R₁R₂S₁O(R₃S₁O)_m(RH₁S₁O)_nR₂（式中、R₁は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、R₂は炭素数1～18の一価炭化水素基もしくはケイ素原子結合水素原子であり、nは0以上の整数であり、pは1～20の整数である。但し、該オルガノボリシリコサン中のケイ素原子結合水素原子の数は3以上である）で表される線状オルガノシリコサンおよび一般式(C)：R_{1-x}S₁O(S₁R₂H)_x（式中、R₁は炭素数1～18の一価炭化水素基であり、xは3または4である。）で表されるオルガノシリコサンによる群から選択されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンをプラズマ重合装置内に導入し、該ケイ素原子結合水素原子含有オルガノボリシリコサンを水、空気、炭素数1～10のアルコールよりなる群から選択される酸素原子含有化合物の存在下にプラズマ重合せしめ無機質もしくは有機質基材表面に堆積させることを特徴とする撥水性薄膜の製造方法。

【0011】以上、この本発明の撥水性薄膜の製造方法について説明する。この方法に使用されるオルガノシリコサンは上記本発明の撥水性薄膜の説明の項で述べたものと同じである。本発明においては、このようなオルガノシリコサンをプラズマ重合装置内に導入し、水、空気、炭素数1～10のアルコールよりなる群から選択される酸素原子含有化合物の存在下にプラズマ重合せしめ、無機質もしくは有機質基材の表面に堆積させるのであるが、この導入に際しては、上記オルガノシリコサンは蒸気として使用されることが好ましい。これらの蒸気は、オルガノシリコサンを室温ないし通常20℃までに加熱することによって得られる。こうして得られた蒸気は、空素、アルゴン、ヘリウム等のような不活性運搬ガスや、あるいは、酸素や空気のようなガスによって希釈されて、プラズマ重合装置内へと運搬されるさせることができましい。ここで、炭素数1～10のアルコールの具体的な例としては、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノールが挙げられる。

【0012】次に、プラズマ重合の条件について実施例に従って具体的に説明する。まず、プラズマ重合装置内へ基材を入れ、該プラズマ重合装置内に減圧にする。その中に、気化したケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンを導入する。次いで、プラズマ重合装置内にセッティングした電極によってグローブ電を発生させるプラズマ重合を行う。その際、プラズマ重合条件はケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンの構造をできるだけ保持するために、種々な条件下で行うことが好まし

い。例えば、減圧度は10torr以下とし、好ましくは5torr以下とし、周波数は1～100MHzの範囲内、出力は1～100Wの範囲内でプラズマ放電を行うことが好ましい。また、温度は室温から200℃の範囲に保つことが好ましい。このような条件下で、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノシリコサンはプラズマ重合し、基材表面に堆積していく。この堆積厚みはプラズマ重合時間を見ると、気化したオルガノシリコサンの導入量を増大させることにより、ほぼ直線的に変化するので、それにより調整することができる。得られる撥水性の皮膜は、用途、使用される条件等によって異なるが、通常、その厚みは0.001～5マイクロメートルの範囲で製造される。

【0013】

【実施例】本発明を実施例により詳細に説明する。実施例中、Meはメチル基である。また、実施例中に記すプラズマ重合膜の堆積厚さは、同一圧力条件下で、かつ、同一印加電力下でスライドガラスにプラズマ重合し、触針式膜厚計「東京エレクトロン(株)製、α-STEP200」を用いて膜厚を測定することによって求めた堆積速度から算出した値である。

【0014】

【実施例1】直径約22cmのガラス製ペルジャー内に、アースされた直径100mmのステンレス製基盤（この基盤は100℃に設定した）を置き、この基盤上20mmの位置に直径8mmの印加電極を固定した。次いで、この基盤上にスライドガラス（長さ76mm、幅26mm、厚さ1mm）を置き、内部を減圧にしてから、乾燥空気をキャリヤガスとして、テトラメチルシクロロタシロキサン(MeHSiO)₄を、内部圧力0.2mbarとなるように流し、周波数13.56MHz、印加電力10Wattの条件下で20分間プラズマ重合を行った。プラズマ重合終了後、内部圧力を常圧にもどし、スライドガラスを取り出した。ガラス板上には、透明で均一な薄膜が形成されていた。薄膜が形成されているスライドガラス表面について、純水の接触角を測定したところ、1.03度であった。また、塗膜用鉛筆引っかき試験（JISK5400）に準じた方法で測定した薄膜の鉛筆硬度は3Hであった。また、このプラズマ重合膜の堆積厚さは100nmであった。

【0015】

【実施例2】直径約22cmのガラス製ペルジャー内に、アースされた直径100mmのステンレス製基盤（この基盤は60℃に設定した）を置き、この基盤上20mmの位置に直径8mmの印加電極を固定した。次いで、この基盤上にスライドガラスを置き、内部を減圧にしてから、乾燥空気をキャリヤガスとして、式：Me₂HSiO(MeHSiO)₂SiMe₂Hで表される線状オルガノシリコサンを、内部圧力0.3mbarとなるように流し、印加電力25Wattの条件下で20分間プラズマ重合を

行った。プラズマ重合終了後、内部圧力を常圧にもどし、スライドガラスを取り出した。ガラス板上には、透明で均一に薄膜が形成されていた。薄膜が形成されているスライドガラス表面について、純水の接触角を測定したところ、100度であった。また、塗膜用鉛筆引っかき試験（JISK5400）に準じた方法で測定した薄膜の鉛筆硬度は4Hであった。また、このプラズマ重合膜の堆積厚さは200nmであった。

【0016】

【実施例3】直徑約22cmのガラス製ペルジャー内に、アースされた直徑100mmのステンレス製基盤（この基盤は60℃に設定した）を置き、この基盤上20mmの位置に直徑80mmの印加電極を固定した。次いで、この基盤上にシリコンウェーハー（2cm角）を置き、内部を減圧にしてから、乾燥空気をキャリヤーガスとして、式：Me₂Si（OSiMe₂H）；表されるオルガノシリコサンを、内部圧力0.2barとなるように流し、印加電力10ワットの条件下で15分間プラズマ重合を行った。プラズマ重合終了後、内部圧力を常圧にもどし、シリコン

ウェハーを取り出した。ガラス板上には、透明で均一に薄膜が形成されていた。薄膜が形成されているシリコンウェーハー表面について、純水の接触角を測定したところ、98度であった。また、このプラズマ重合膜の堆積厚さは150nmであった。

【0017】

【比較例1】実施例2において、式：Me₂HSiO（MeHSiO）；SiMe₂H；表される線状オルガノシリコサンの代わりに、式：Me₂Si（MeHSiO）；SiMe₂；表される線状オルガノシリコサンを使用した以外は実施例2と同様にしてプラズマ重合を行った。しかし、形成された薄膜は鉛筆硬度B以下であり軟らかく、撥水性薄膜としては使用できないものであった。

【0018】

【発明の効果】本発明の撥水性薄膜は、特殊なオルガノシリコサンをプラズマ重合させてなるので膜の硬度が高く、特に水に対する接触角が大きく撥水性に優れるという特徴を有する。